

Requested Patent: JP61126196A

Title: HYDROCRACKING OF HYDROCARBON ;

Abstracted Patent: JP61126196 ;

Publication Date: 1986-06-13 ;

Inventor(s): USUI ICHIRI; others: 02 ;

Applicant(s): RES ASSOC RESIDUAL OIL PROCESS ;

Application Number: JP19840247496 19841122 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: C10G65/12; B01J29/06 ;

Equivalents: JP1902513C, JP6031333B ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To hydrocrack a hydrocarbon at an excellent ~~desulfurization~~ rate, denitrogenation rate, etc. while keeping a high hydrocracking activity for a long time, by hydrocracking the hydrocarbon with a crystalline catalyst compsn. after hydrotreatment with a specified pretreatment catalyst.

CONSTITUTION: A hydrocarbon is hydrotreated with a pretreatment catalyst comprising 5-30% (by wt.; the same applies hereinafter) Group VI metal component (oxide) of the periodic table and 2-10% Group VIII metal component (oxide) supported on an inorg. oxide carrier such as silica. Then it is hydrocracked under conditions including a temp. of 350-450 deg.C, H₂ partial pressure of 50-200kg/cm, liquid space velocity of 0.1-5hr and H/hydrocarbon ratio of 500-3,500Nl/l using a crystalline catalyst compsn. comprising 5-95% crystalline aluminosilicate zeolite, 5-95% inorg. oxide, 1-20% said Group VI metal component (oxide), 0-7% Group VIII metal component (oxide) and such an amt. of P and/or B component that the wt. ratio of P and/or B element to the Group VI metal component (oxide) is 0.01-0.08 and the wt. ratio of each of P and B elements to the Group VI metal component is less than 0.045.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-126196

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)6月13日

C 10 G 65/12
B 01 J 29/066692-4H
7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 炭化水素類の水素化分解方法

⑮ 特 願 昭59-247496

⑯ 出 願 昭59(1984)11月22日

⑰ 発 明 者 薄 井 一 司 野田市岩名1丁目62番地10
 ⑰ 発 明 者 俵 欣 也 浦和市前地3丁目9番9号
 ⑰ 発 明 者 世 良 力 小平市花小金井5-555-4
 ⑱ 出 願 人 重質油対策技術研究組 東京都千代田区内神田1丁目9番12号
 合
 ⑲ 代 理 人 弁理士 加 藤 孝

明 細 書

1. 発明の名称

炭化水素類の水素化分解方法

2. 特許請求の範囲

炭化水素類を無機酸化物と周期律表第6族金属成分および周期律表第8族金属成分とからなる前処理触媒にて水素化処理し、しかるのち

結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトを5～95重量%、無機酸化物を5～95重量%、周期律表第6族金属成分を酸化物換算で1～20重量%、周期律表第8族金属成分を酸化物換算で0～7重量%、およびリン成分および/またはホウ素成分をリン元素および/またはホウ素元素対酸化物として換算した上記第6族金属成分の重量比が0.01～0.08の割合でかつリン元素およびホウ素元素のおおのほは0.045未満の割合となる比率で含む結晶性触媒組成物にて水素化分解することを特徴とする炭化水素類の水素化分解方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水素化処理を2段階で行なう炭化水素類の転化方法特に水素化分解方法に関する。

水素化分解は重質油から有用性に富む軽質留分を得るための手段として重要であり、この反応の際に重質油中に含まれる硫黄、酸素、金属などの不純物が除去されるので、得られた軽質留分を除去した後の重質油の品質も改善されるという効果もある。エネルギー問題は産業上重要な課題であり、需要の大きい軽沸点留分、中間留分を輸入原油中その割合が増加しつつある重質原油からいかにして必要な量取得するかが一つの解決されるべき問題となつている。水素化分解方法はこの解決の一つの手段を与えるものであり、またさらには頁岩油などの未利用資源の有用化の一つのステップともなりうるものである。

(従来の技術)

一般に炭化水素類の水素化分解触媒は炭素-

炭素結合を切断するための酸活性と、切断したオレフィン型分子へ水を供与するための水素化活性との二元機能をもつ触媒であり、酸活性は触媒中の酸性点によつて発現され、水素化活性は担持された担持金属によつて発現される。結晶性アルミノけい酸塩ゼオライト(以下ゼオライトと略称することがある。)は、けい素とアルミニウムとが規則正しく整然と結合した結晶構造をしているため両元素の接点で発現する酸性点の密度がシリカアルミナのような無機化合物に較べてはるかに高く、そのためゼオライトはしばしばこの種の触媒の成分として使用される。

しかしゼオライトは高温熱水に接した際結晶構造が破壊され易く、触媒活性が低下してしまうという難点がある。そのため高温熱水に対してゼオライトの結晶構造を安定化する種々の改良研究がなされている。例えばアメリカ特許第3536606号明細書、同第3867277号明細書、同第4036739号明細書には、ゼオラ

成分であるが、本発明においては第6族金属、第8族金属、リン、ホウ素を担持する担体としても作用するので以下アルミナ等の担体と併せて担体と称する。)とそれに担持された水素化活性金属成分とから構成され、水素化活性金属成分としては周期律表第6族および第8族の金属成分が使用されるが、特に第6族金属成分を担持する際ゼオライトの結晶構造が破壊される傾向がある。そのためゼオライトの酸性点が著しく減少して高活性の水素化分解触媒を得ることができない。金属成分の担持方法としては金属成分を含む溶液に担体を浸漬する方法、担体成分を金属成分を含む溶液と晶練する方法、担体成分へ金属成分をイオン交換する方法などがあるが、いずれの方法においてもこの傾向がある。さらに上述のアメリカ特許明細書に記載の方法は調整工程が多段にわたるため工業的に不利であつたり、またアルカリ土類金属イオン等でイオン交換したのも依然として熱水安定性が十分ではないという難点もある。

イトが含有するナトリウムイオンを一部分アンモニウムイオンで交換し、温度、処理時間および水蒸気分圧をコントロールした状態で水蒸気雰囲気下にこのゼオライトを焼成し、さらにゼオライト中に残存するナトリウムイオンをアンモニウムイオンで交換し焼成することにより安定で活性の高いゼオライトを得る方法が記載されている。またアメリカ特許第3669873号明細書にはゼオライトをアルカリ土類金属イオンあるいは希土類金属イオンでイオン交換することにより安定で高活性なゼオライトを得る方法が記載されている。

しかしながらこれらアメリカ特許明細書に記載の方法ではゼオライトの高温熱水に対する耐性は改良されるけれども、周期律表第6族金属のようなある種の金属成分をゼオライトに担持するときその結晶構造が破壊されてしまい、十分な触媒活性が発現できないという問題がある。上述したように水素化分解触媒はゼオライトのような酸活性をもつ成分(分解作用を司る触媒

アメリカ特許第3706693号明細書、カナダ特許第972308号明細書、同第972340号明細書には、ゼオライトとアルミナ等無機酸化物とよりなる担体を、周期律表第6族金属化合物、第8族金属化合物およびリンの酸とを含有し、リン元素対酸化物として換算した第6族金属化合物の重量比が0.05~0.5であり初期pH値が3.0以下である水溶液と接触させて炭化水素転化触媒を調製することが記載されている。これらの特許では上記したように水素化金属成分を担持する際強い酸性条件下リン酸を多量加えることにより、ゼオライトの結晶構造は破壊されてしまうけれども水素化分解活性以外に脱窒素活性や中間留分に対する選択性を向上させることができると記載されている。しかしながらこれらの方法ではゼオライトの結晶構造を破壊することによりゼオライトの持つ高い分解活性を故意に低下させたものであり、水素化分解活性が十分でないという難点がみられる。(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは先に特許条件下に周期律表第6族金属成分をゼオライト含有担体に担持せしめるとゼオライトの結晶構造が破壊されないこと、およびこのようにして調製した特定組成の結晶性触媒組成物は炭化水素類の転化特に水素化分解反応において高い活性を示すことを見出し、特許出願(特願昭58-92680号)した。この水素化処理触媒は以後“結晶性触媒組成物”と称する。尚ここで言う“結晶性触媒組成物”という用語は以下の説明から明らかなように触媒全体が結晶性であるということではなく、触媒中のゼオライト成分の実質的部分がゼオライトの結晶構造を保持したまま存在しているという意味で用いられている。

この結晶性触媒組成物は重質ナフサおよびガス油沸点留分などの軽質油を水素化分解するばかりでなく、原油、残渣油、減圧軽油などの重質油を軽質油へと水素化分解する反応においても従前触媒に比べ高い活性を示すが、このことは前述した炭素-炭素結合を切断するための酸

(問題点を解決するための手段)

かかる不純物により被毒を受けた触媒は焼結等の通常の再生方法によりその活性を再生することが可能であるが、その再生処理の間隔はできるだけ長いことが望ましく、本発明者らは、効率的な水素化分解方法について種々検討を加えた結果、上記重質油を軽質油へと水素化分解する際に、予め、油を水素の存在下、通常のヘイドロファイニングの条件下、通常のヘイドロファイニング(水素化精製)に用いられる水素化処理触媒と接触させ、しかるのちに結晶性触媒組成物と接触させることにより水素化分解反応をおこなえば長い期間にわたって有効な水準の触媒活性を維持することができ、水素化分解反応の操作効率を高めうることを見出した。

すなわち本発明の要旨は、炭化水素類を無機酸化物と周期律表第6族金属成分および周期律表第8族金属成分とからなる前処理触媒にて水素化処理し、しかるのち、結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトを5～95重量%、無機酸化物

活性と、切断したオレフィン型分子へ水素を供与するための水素化活性との二元機能において優れているのみならず、重質油中に含まれる上記の不純物に対しての抵抗性において優れていることに起因するものと考えられる。しかしながら種々研究の結果、この結晶性触媒組成物も長時間にわたる反応をおこなえば、原料油中の過剰の不純物によつて徐々にその水素化分解活性を減ずる傾向があることがわかった。

種々の炭化水素類のうち、原油、残渣油などの重質油中には炭化水素化合物のほかにも窒素化合物、硫黄化合物、金属化合物やこれらを多く含有するアスファルテンなどが多量に存在しており、また減圧留出油には硫黄化合物や窒素化合物が多量存在しており、これらの不純物が触媒の水素化分解活性を損うということは、

A. Voorhies, 6th W. P. C. 219 ('63) や Journal of Catalysis 1(3), P235 などの多数の文献に紹介されており、上記の結晶性触媒組成物もその例外ではない。

を5～95重量%、周期律表第6族金属成分を酸化物換算で1～20重量%、周期律表第8族金属成分を酸化物換算で0～7重量%、およびリン成分および/またはホウ素成分をリン元素および/またはホウ素元素対酸化物として換算した上記第6族金属成分の重量比が0.01～0.08の割合でかつリン元素およびホウ素元素のおのおのは0.045未満の割合となる比率で含む結晶性触媒組成物にて水素化分解することを特徴とする、炭化水素類の水素化分解方法に存する。

本発明方法において処理できる原料炭化水素類の例としては、原油、残渣油、原油または残渣油を溶剤脱れき処理した脱れき油、ガス油、ナフサ、減圧軽油などがある。

前段工程で用いる水素化処理触媒を、後段工程で用いる結晶性触媒組成物に対して以下では前処理触媒と称することにするが、かかる前処理触媒は、通常の水素化処理触媒であり、例えば水素化脱窒素触媒、水素化脱硫触媒、水素化

脱メタル触媒あるいは水素化脱アスファルテン触媒などがある。これらの触媒は従来公知であり、その組成は通常無機酸化物担体例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ボリア、ジルコニア、マグネシア、あるいは、鉄、リン、アンチモン、亜鉛、銅、マンガン、またはスズの酸化物のいずれか1種あるいは2種以上の耐火性無機酸化物と周期律表第6族金属成分例えばモリブデン、クロム、またはタングステンと周期律表第8族金属成分例えばコバルトまたはニッケルとから成り、さらに上記の不純物除去効果を高めるために、Li, Na, K, Ca, Be, Ba, V, Nb, Ag, Au, Cd, Pb, As, Bi, La, Ce, Ge, ヘロゲンなどの成分が添加されていてもよく、通常第6族金属成分は酸化物として約5~30重量%、好ましくは8~20重量%、第8族金属成分は酸化物として約2~10重量%好ましくは3~7重量%である。これら前処理触媒は通常約50~400 ml/g、好ましくは200~300 ml/gの表面積、約0.3~1.0 ml/g、

好ましくは0.4~0.8 ml/gの細孔容積、約30~1000 Å、好ましくは50~500 Å²平均細孔直径を有する。

また前処理反応条件は温度約340~400℃、水素分圧約50~150 kg/cm²、液空間速度約0.2~5.0 hr⁻¹、水素対炭化水素油の比約350~3500 Nl/gである。

前処理反応は触媒を充填した固定床あるいは流動床に炭化水素油および水素を上向流として通じたり、固定床に下向流として通じたり、または、触媒を充てんした固定床あるいは流動床へ炭化水素油を下向流として水素を上向流として通じるなど通常の方法によることができる。

また炭化水素油の処理に先立ち、触媒床へ硫化水素ガスあるいは灯油など硫黄分含有油を通じて触媒組成物を予備硫化して使用してもよい。このような前処理触媒は通常脱窒素、脱硫、脱金属、脱アスファルテンを同時に起こすが、前処理過程において通常使用される温度および圧力の水準において供給原料油中の有機窒素化

合物は普通、アンモニアに実質的に変換される。

また、有機硫黄化合物は普通、硫化水素に実質的に変換される。金属化合物は前処理触媒中に吸着され、水素供与を受けて分解され、その金属を前処理触媒中に沈積させる。

アスファルテンも同様に前処理触媒上に吸着され、水素供与を受けて分解され減少し、炭素/水素比率を下げ、またアスファルテン中に含まれる窒素化合物、硫黄化合物、金属化合物を上記反応により減少させる。

前処理過程において発生したアンモニアガスをそのまま後段工程の結晶性触媒組成物に通じるとそれが塩基性であるが故に結晶性触媒組成物の酸活性点に吸着することが予想され、また同様に発生した硫化水素は Journal of Catalysis 第1巻、第3号、第235頁に記されているように触媒中のアルミナによつて吸着され Al-S 結合を生成し、そのため触媒の活性低下をもたらすと考えられたが、本発明者らの研究によれば上記原料油の前処理過程におい

て発生したアンモニアや硫化水素を除去し、生成油を新しい水素とともに結晶性触媒組成物へ通じて水素化分解反応をおこなえば、有効な水準の触媒活性を長期間にわたり維持できることは勿論であるが、前処理過程において生成した生成油と発生したガスをそのまま結晶性触媒組成物へ通じて水素化分解反応をおこなうことによつても、前処理反応をおこなわない場合に比べて有効な水準の触媒活性をはるかに長期間にわたつて維持できることを見出した。これは、結晶性触媒組成物が有機の窒素化合物や硫黄化合物に対してよりもアンモニアや硫化水素に対してより大きい耐性をもつことを示すものである。

従つて前処理触媒と後段工程の結晶性触媒組成物の組み合わせによる水素化分解反応においては、前処理過程で生ずる生成ガスを除去してもしなくてもよい。

このように前処理した生成油を結晶性触媒組成物により水素化処理する。前処理触媒と結晶

性触媒組成物は1つの反応器中に層分けして充填してもよく、あるいは別個の反応器に充填しても良い。

この結晶性触媒組成物(特願昭58-92680号に記載)は、結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトを5~95重量%、多孔質の耐火性無機酸化物を5~95重量%、周期律表第6族金属成分を酸化物換算で1~20重量%、周期律表第8族金属成分を酸化物換算で0~7重量%、およびリン成分および/またはホウ素成分をリン元素および/またはホウ素元素対酸化物として換算した上記第6族金属成分の重量比が0.01~0.08の割合でかつリン元素およびホウ素元素のおおのは0.045未満の割合となる比率で含むことを特徴とする炭化水素転化用結晶性触媒組成物であり、この触媒は上記結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトと上記無機酸化物とから成る担体に第6族金属成分を担持する際第6族金属化合物とリンの化合物および/またはホウ素の化合物とを含有し、リン元素および/ま

たはホウ素元素対酸化物として換算した第6族金属化合物の重量比が0.01~0.08の割合でかつリン元素およびホウ素元素のおおのは0.045未満の割合でありpH値が3.3~6.0である溶液と上記担体とを接触させて担体に第6族金属化合物とリンの化合物および/またはホウ素の化合物とを担持することにより調製することができる。以下この結晶性触媒組成物の詳細について述べる。

結晶性触媒組成物は結晶性アルミノけい酸塩ゼオライトと、マトリックスあるいは母体としての無機酸化物とから成る担体に周期律表第6族金属成分とリンおよび/またはホウ素の化合物とを担持させたもの、あるいはこれらに加え周期律表第8族金属成分を担持させたものから成る。

この触媒に配合する結晶性アルミノけい酸塩ゼオライト(ゼオライトと略称することもある。)はイオン交換可能なものであり、また天然のものであっても合成されたものであってもよく、その例として

はフオージャサイトX型ゼオライト、フオージャサイトY型ゼオライト、チャバサイト型ゼオライト、モルブナイト型ゼオライト、有機カチオンを含むいわゆるZSM系ゼオライト(ZSM系ゼオライトとしてはZSM-4、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-20、ZSM-21、ZSM-23、ZSM-34、ZSM-35、ZSM-38、ZSM-43などがあり、昭和57年1月11日 日本技術経済センター出版部発行「最近のゼオライト技術と応用の進歩総合資料集」46~57頁、高橋 浩ほか編、昭和50年2月1日 講談社発行「ゼオライト」46~47頁、特開昭57-70828号明細書等に詳述されている。)などがある。

含有するけい素元素対アルミニウム元素の原子数比Si/Alが約1以上、陽イオン交換容量が約0.3 meq/g以上のものが好ましい。またこれらゼオライトのカチオン種は NH_4^+ あるいは H^+ 型のもの、およびこれらをアルカリ土類金属イオン例えば Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Ba^{++} 、希土類金属

イオン例えば La^{++} 、 Ce^{++} 、周期律表第8族金属イオン例えば Co^{++} 、 Ni^{++} 、 Pd^{++} 、 ~~Pt^{++}~~ 、 Pt^{++} でイオン交換したものが好ましい。ゼオライト中 Na^+ のようなアルカリ^{金属}イオンは含有量が多いと触媒活性を低下させてしまうので通常ゼオライトに対し約0.5重量%以下にすることが好ましい。またゼオライトの配合量(乾燥物基準、イオン交換している金属分を含む。)は最終触媒組成物に対し約5~95重量%、好ましくは約10~80重量%が適当であり、配合量が少なすぎると触媒としての分解能が低くなり、配合量が多すぎると他の成分の配合量が少なくなつてしまい水素化分解触媒としては不適当である。

この結晶性触媒組成物にマトリックスとして配合する耐火性の無機酸化物としてはアルミナ、シリカーアルミナ、チタニア-アルミナ、ジルコニア-アルミナ、シリカーチタニア-アルミナが好ましい。マトリックス中のアルミナの含有量はマトリックスに対し約20重量%以上が

好ましい。またマトリックスの表面積は少なくとも約30 m²/g以上のものが適当である。マトリックスは触媒の強度を向上させ、かつ水素化分解反応の選択性を向上させるのに有効であり、また触媒価格を下げる。マトリックスの配合量は最終触媒組成物に対して約5～95重量%、好ましくは約20～90重量%であり、マトリックスを配合しなかつたり配合量が少なすぎると反応の選択率が低下し望ましくない多量のガスやコークが生成してしまうし、配合量が多すぎると他の成分の配合量が少なくなり水素化分解触媒としては不適当である。

結晶性触媒組成物に配合する水素化金属成分としては周期律表第6族金属例えばモリブデン、タングステン、クロムがあり、第8族金属は鉄族に属するコバルト、ニッケル等があり貴金属に属する白金、パラジウム等がある。第8族金属は必ずしも配合しなくてもよい。水素化金属成分の適当な配合量は最終触媒組成物に対し第6族金属成分は酸化物換算で約1～20重量%。

有量は触媒中のホウ素元素対酸化物として換算した第6族金属分の重量比が0.045未満、好ましくは約0.010～0.043である。但しリンとホウ素とを併用する場合、この合計の割合は0.01～0.08である。リン化合物またはホウ素化合物は後述するように担体に第6族金属成分を担持する工程で必須の成分として使用され、触媒中に入ってくる。リン分およびホウ素分も水素化金属成分と同様担体に担持された時点では水溶性化合物であつても、その後の焼成で大部分が酸化物または単体元素（遊離状リンまたはホウ素）になつていて考えられる。

結晶性触媒組成物を製造するには単に上記した成分をその配合量で任意に配合すれば良いというのではなく、その調製方法も特定条件下に行なう必要がある。すなわちゼオライトと無機酸化物マトリックスからなる担体に周期律表第6族金属成分を担持する際、第6族金属化合物とリンの化合物および/またはホウ素の化合物とを含有し元素および/またはホウ素元素対

好ましくは約1～15重量%であり、第8族金属成分は酸化物換算で約0～7重量%であり、鉄族金属成分の好ましい配合量は約1～5重量%であり、貴金属成分の好ましい配合量は約0.1～2重量%である。これら水素化金属成分は通常水溶性の化合物からそのままあるいは金属水酸化物の沈殿として担体上へ担持されるので、担持された時点では水溶性化合物あるいは金属水酸化物の形をしていてもその後焼成されるので大部分金属酸化物の形（一部は金属単体となることもある。）となり、炭化水素転化反応に使用する際あるいは使用中酸化されることもあるのでその一部あるいは全部が金属硫化物となることもある。

結晶性触媒組成物にはさらにリン分またはホウ素分を含有させる。両者を含有させてもよい。最終結晶性触媒組成物中におけるリン分の含有量は触媒中のリン元素対酸化物として換算した第6族金属成分の重量比が0.045未満好ましくは約0.010～0.043であり、ホウ素分の含

酸化物として換算した第6族金属化合物の重量比が0.01～0.08の割合でかつリン元素およびホウ素元素のおおの割合は0.045未満、好ましくは約0.010～0.043の割合であり、初期pH値が約3.3～6.0好ましくは約4.0～5.5である溶液と上記担体とを接触させて担持する。すなわちリンの化合物とホウ素の化合物は一方だけを使用しても両者を使用してもよい。第6族金属化合物に対するリンの化合物の使用割合、第6族金属化合物に対するホウ素の化合物の使用割合は少なすぎても多すぎてもゼオライトの結晶構造が破壊される。これらの割合は触媒に担持される割合とほとんど同じである。溶液のpH値が低すぎるとゼオライトの結晶構造が破壊され、またpH値が約6.0より高くなると金属化合物は沈殿を起し担体に均一に担持できなくなつてしまう。溶液のpH値は使用する金属化合物、リンやホウ素の化合物の種類によつても変わるがそれら化合物の濃度を変えたり酸を加えたりしてコントロールすることもで

きる。第6族金属とリンまたはホウ素の両者を含有する化合物例えばリンモリブデン酸やタングストリン酸は第6族金属化合物及びリンまたはホウ素の化合物の両者として働く。第6族金属化合物は水溶性のものが使用できその例としてはパラモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸、無水タングステン酸、タングストリン酸、クロム酸アンモニウム、クロム酸などがある。リンの化合物、ホウ素の化合物も水溶性のものが使用でき、リンの化合物としてはリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウムなどがあり、ホウ素の化合物としてはホウ酸、ホウ酸アンモニウム、酸化ホウ素、塩化ホウ素、フッ化ホウ素などがある。これら第6族金属化合物およびリンまたはホウ素の化合物を担体に担持するためこ

物の溶液を担体と接触させて第8族金属成分を担体へ担持する場合、使用できる第8族金属化合物の例としては水溶性の化合物、例えばコバルトあるいはニッケルの硝酸塩、硫酸塩、フッ化物、塩化物、臭化物、酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩、塩化パラジウム、塩化白金酸などがある。第8族金属成分は必ずしも配合しなくてもよい。ゼオライトとマトリックスとよりなる担体は例えばゼオライトとマトリックス成分のヒドロゲルとを十分に混合し、水分を除去し、適当な大きさに成型することにより調製できる。また担体と水素化金属成分等を含有する溶液との混練は、例えばゼオライトとマトリックス成分のヒドロゲルと水素化金属成分等を含有する溶液とを混合し、十分に攪拌し、水分を除去し、成型することにより調製できる。こうして調製した成型物は通常乾燥し、焼成し、さらに水素化金属成分等を担持するときはそれら成分を担持した後乾燥し、焼成する。水素化金属成分を2回以上にわたって担持するときは通常水素化金属

これらの化合物を含有する溶液と担体との接触は常法により例えば溶液中に担体を浸漬する方法、担体と溶液とを混練する方法、担体上へ溶液を滴下する方法、溶液中に担体を浸漬してイオン交換する方法などによることができる。上記溶液と接触させる担体は成型したものでも、成型しないものでもよい。

結晶性触媒組成物の調製は上記した第6族金属化合物およびリンまたはホウ素の化合物の担体への担持以外は常法によることができる。第8族金属成分の担体への担持も常法により行うことができ、例えば担体を第8族金属化合物を含有する溶液と接触させる。すなわち担体を第8族金属化合物を含有する溶液中に浸漬したり、担体と溶液とを混練したり、担体上へ溶液を滴下したり、溶液中に担体を浸漬してイオン交換する方法などによることができる。第8族金属成分の担体への担持は第6族金属成分の担持と同時に進められても、第6族金属成分の担持前または担持後に行なってもよい。第8族金属化合

成分を担持する度に担持後乾燥し焼成するのが好ましい。乾燥は通常常温ないし約150℃特に約100～120℃で約5時間以上特に約12～24時間保持するのが好ましく、焼成は通常約350～600℃特に約400～550℃で約3時間以上、特に約12～24時間保持するのが好ましい。

このようにして調製した結晶性触媒組成物中のゼオライトの結晶構造はX線回折分析によりそのゼオライトに特有な回折角(2θ。例えばフオージャサイトY型ゼオライトでは6.2°および15.7°。)の結晶ピークの強度によつて確認できるが、より簡便には窒素吸着法による表面積を測定することによつて確認できる。すなわちゼオライトはマトリックスや金属成分に較べて著しく大きい表面積をもっているため、触媒中のゼオライト結晶構造が安定に保たれているならば触媒は大きい表面積をもち、結晶構造が破壊されているならばその表面積は著しく減少するからである。

後段の水素化処理工程の反応条件は温度約 350~450℃、水素分圧約 50~200 kg/cm²、液空間速度約 0.1~5 hr⁻¹、水素対炭化水素油の比約 500~3500 Nℓ/g が好ましい。炭化水素油の処理に先立ち触媒床へ硫化水素ガスあるいは灯油など硫黄分含有油を通じて触媒組成物を予備硫化して使用してもよい。また反応は触媒を充填した固定床に炭化水素油および水素を下向流として通じたり、触媒を含む流動床へ炭化水素油を下向流とし水素を上向流として通じると通常の方法によることができる。結晶性触媒組成物は水素化分解触媒として働く。

(発明の効果)

本発明により炭化水素類を先ず特定の前処理触媒により水素化処理し、その後特定の結晶性触媒組成物を用いて水素化処理することにより、長期間にわたり極めて高い水素化分解活性を維持して炭化水素類を水素化分解することができる。この長期間にわたる高い水素化分解活性は後段工程の水素化処理触媒としてゼオライトの

結晶構造を保持したまま触媒中に配合した結晶性触媒組成物を用い、かつこれを前処理触媒と併用することによりもたらされる。すなわち後段工程で用いる結晶性触媒組成物は、それに配合されているゼオライトの結晶構造がほとんど破壊されずに保たれているためゼオライトの酸性が十分に発現されており、かつ担持金属成分が高度に分散性よくゼオライトの酸性点近傍に担持されて水素化活性が発現されるために、前処理触媒と併用して用いることにより、炭化水素類の転化反応特に水素化分解反応に長期間にわたって極めて高い活性を示す。また本発明方法では高い水素化分解活性が長期間にわたって維持され、従来触媒を用いる場合に較べて触媒活性が極めて高く、従来触媒を用いたのでは処理の困難な重質油も処理可能で、アスファルテン分や金属分、硫黄分、鹽素分などを含有する残渣油すら処理可能である。また本発明方法では脱硫率、脱鹽素率、脱金属率等も長期間比較的高水準に保たれる。

(実施例)

以下実施例により本発明をさらに説明する。尚以下の例において実施例 1~10 は本発明方法の後段工程に使用する結晶性触媒組成物の調製例を示し、比較例 1, 2 は結晶性触媒組成物に対する比較触媒の調製例を示す。

実施例 1

次の 2 種類の含浸担持液 A, B を調合した。

含浸液 A: 蒸留水 1 ℓ 中にパラモリブデン酸アンモニウム 2.64 g を溶解し、ついでリン酸 2.85 g をこれに加えて攪拌し均一に溶解した。生成溶液の pH は 4.6 であり、リン元素対酸化物として換算したモリブデン含有化合物 (以下 P/MoO₃ と略す。) の重量比は 0.04 であつた。

含浸液 B: 蒸留水 750 ml 中に硝酸ニッケル 2.72 g を加え溶解した。

これとは別に H⁺ 型のフォージヤサイト Y 型ゼオライト 450 g とアルミナヒドロゲル 10.5 kg (アルミナ含有量 1050 g) を十分に傷砕混合し、水分を除去した後、直径約 1.6 mm (1/16

インチ)、長さ 3 mm の円筒形状に押出し成型する。この成型品を 120℃ で 24 時間乾燥し、ついで 550℃ で 12 時間焼成することによりゼオライト-アルミナ系の触媒担体を製造した。鹽素吸着法を用いてこの担体の表面積を測定したところ 340 m²/g であつた。この担体上に上記含浸担持液 A を徐々に滴下し、触媒粒子全体に含浸させた。全含浸液を滴下終了後 1 時間放置し、120℃ で 24 時間乾燥し、ついで 500℃ で 12 時間焼成を行なつた。つづいてこの触媒担体に含浸液 B を同様にして滴下して含浸させ、120℃ で 24 時間乾燥し、ついで 450℃ で 12 時間焼成を行なつた。このようにして調製した触媒 F-1 の化学組成は次の通りであつた。(金属成分は金属酸化物として換算した量で表わし、リン分やホウ素分は元素として換算した量で表わし、イオン交換している金属成分は元素として表わした。以下同じ。)

MoO ₃	1.9 重量部
NiO	3.9

P 0.5 重量部

ゼオライト 27.1 "

アルミナ 56.6 "

またP/MoO₃の重量比は0.042、表面積^は316 m²/gであつた。X線回折分析の結果ゼオライト結晶構造を確認できた。

比較例1

実施例1における含浸担持液Aの代りに次の含浸担持液Cを調合した。

含浸担持液C：蒸留水1ℓ中にパラモリブデン酸アンモニウム26.4gを溶解した。溶液のpHは6.3であり、また溶液はリン分を含有しないものであつた。

含浸担持液Aの代りに含浸担持液Cを用いた以外は実施例1と同じ方法で触媒を調製した。この触媒F-2の組成は次の通りであつた。

MoO₃ 12.4 重量部

NiO 4.3 "

P なし

ゼオライト 25.0 重量部

アルミナ 57.0 重量部

触媒F-3のP/MoO₃重量比は0.252、表面積は115 m²/gであり、またX線回折分析の結果ほとんど結晶構造のピークを確認することはできなかった。

実施例2

含浸担持液Eを調合した。

含浸担持液E：蒸留水1.5ℓにリンモリブデン酸22.7gを溶解した。溶液のpHは3.3、P/MoO₃重量比は0.018であつた。

含浸担持液Aの代りに含浸担持液Eを用いた以外は実施例1と同じ方法で触媒を調製した。この触媒F-4の組成は次の通りであつた。

MoO₃ 12.5 重量部

NiO 3.7 "

P 0.22 "

ゼオライト 25.1 "

アルミナ 58.5 "

触媒F-4のP/MoO₃重量比は0.018、表面積は304 m²/gであつた。

アルミナ 58.3 重量部

触媒F-2のP/MoO₃重量比は零、表面積は147 m²/gであり、またX線回折分析の結果ほとんど結晶構造ピークを確認することはできなかった。

比較例2

実施例1における含浸担持液Aの代りに次の含浸担持液Dを調合した。

含浸担持液D：蒸留水1ℓ中にパラモリブデン酸アンモニウム26.4gを溶解し、ついでリン酸17.1gをこれに加えて均一に攪拌溶解した。溶液のpHは2.0、P/MoO₃重量比は0.25であつた。

含浸担持液Aの代りに含浸担持液Dを用いた以外は実施例1と同じ方法で触媒を調製した。この触媒F-3の組成は次の通りであつた。

MoO₃ 11.9 重量部

NiO 3.6 "

P 3.0 "

ゼオライト 24.5 "

実施例3

含浸担持液Fを調合した。

含浸担持液F：蒸留水1ℓ中にパラモリブデン酸アンモニウム26.4gを溶解し、ついでホウ酸4.5gをこれに加えて均一に攪拌し溶解した。溶液のpHは5.0、B/MoO₃重量比は0.043であつた。

含浸担持液Aの代りに含浸担持液Fを用いた以外は実施例1と同じ方法で触媒を調製した。この触媒F-5の組成は次の通りであつた。

MoO₃ 12.3 重量部

NiO 4.0 "

B 0.53 "

ゼオライト 25.0 "

アルミナ 58.2 "

触媒F-5のB/MoO₃重量比は0.043、表面積は284 m²/gであつた。

実施例4

含浸担持液Gを調合した。

含浸担持液G：蒸留水1.2ℓにリンモリブデン

酸 2.27 g を溶解し、ついでホウ酸 4.5 g を溶解した。溶液の pH は 3.5。P/MoO₃ 重量比は 0.018、B/MoO₃ 重量比は 0.042 であった。

含浸担持液 A の代りに含浸担持液 G を用いる以外は実施例 1 と同じ方法で触媒を調製した。この触媒 F-6 の組成は次の通りであった。

MoO ₃	11.9 重量部
NiO	4.0 "
P	0.21 "
B	0.50 "
ゼオライト	25.0 "
アルミナ	58.5 "

この触媒 F-6 の表面積は 320 m²/g、P/MoO₃ 重量比は 0.018、B/MoO₃ 重量比は 0.042 であった。

実施例 5

実施例 1 で用いたと同じ H⁺ 型のフォージヤサイト Y 型ゼオライトを塩化ランタン水溶液を用いてカチオン交換し、La フォージヤサイト Y 型ゼオライトを製造した。このゼオライトを水

P	0.45 重量部
La	3.0 "
ゼオライト	24.7 "
シリカ	43.3 "
アルミナ	14.4 "

触媒 F-7 の表面積は 315 m²/g、P/MoO₃ 重量比は 0.042 であった。

実施例 6

実施例 1 で用いた H⁺ 型のフォージヤサイト Y 型ゼオライトをパラジウムアンモニア錯体 Pd(NH₃)₂Cl₂ 溶液を用いてカチオン交換を行なった。カチオン交換後のゼオライト中のパラジウム濃度を測定すると 0.56 重量% であった。別に硫酸チタン溶液 (TiO₂ としての含有量 525 g) にアンモニア水を少しずつ滴下して pH 7.0 とし、生じた沈殿物を蒸留水にて十分に洗浄し、チタンヒドロゲルを得た。また硫酸アルミニウム溶液 (Al₂O₃ としての含有量 525 g) をアンモニア水で同様に中和し、十分に水洗してアルミナヒドロゲルを得た。これら両ヒドロゲル

ガラスと硫酸アルミニウムより得たシリカ-アルミナゾルと十分混合し、実施例 1 と同様にして直径約 1.6 mm (1/16 インチ)、長さ 3 mm の円筒形状に押し出し成型し、乾燥焼成を行ない、La フォージヤサイト Y 型ゼオライト-シリカアルミナ系の触媒担体を製造した。この担体の表面積は 360 m²/g であった。

また含浸担持液 H を調合した。

含浸担持液 H: 蒸留水 750 ml 中に硝酸コバルト 2.72 g を加えて溶解した。

フォージヤサイト Y 型ゼオライト-アルミナ系触媒担体の代りに上記の La フォージヤサイト Y 型ゼオライト-シリカアルミナ系触媒担体を用いかつ含浸担持液 B の代りに含浸担持液 H を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で触媒を調製した。この触媒 F-7 の組成 (ゼオライトはランタンを含まないものとして表わす。) は次の通りであった。

MoO ₃	10.6 重量部
CoO	3.5 "

と上記の H⁺ を一部 Pd⁺⁺ で置換した Pd⁺⁺-H⁺ 型のフォージヤサイト Y 型ゼオライトとを十分に混練し、水分を除去し、直径約 1.6 mm (1/16 インチ)、長さ 3 mm の円筒形状に押し出し成型した。この成型品を 120℃ で 24 時間乾燥し、ついで 550℃ で 12 時間焼成することにより Pd⁺⁺-H⁺ 型フォージヤサイト Y 型ゼオライト-アルミナチタニア系の触媒担体を製造した。この担体の表面積は 285 m²/g であった。

この触媒担体に対し実施例 1 と同様の方法で実施例 1 で用いたと同じ含浸担持液 A を含浸担持し、乾燥、焼成し、ついで実施例 5 で用いたと同じ含浸担持液 H を含浸担持し、乾燥、焼成して触媒を調製した。この触媒 F-8 の組成 (ゼオライトはパラジウムを含まないものとして表わす。) は次の通りであった。

MoO ₃	14.7 重量部
CoO	3.8 "
Pd	0.14 "
P	0.62 "

ゼオライト	24.2	重量部
チタニア	28.5	"
アルミナ	28.0	"

この触媒 F-8 の表面積は $254 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 P/MoO_3 重量比は 0.042 であつた。

実施例 7

含浸担持液 I を調製した。

含浸担持液 I：蒸留水 1 l にパラタングステン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 48.5 g を溶解し、ついでリン酸 5.7 g を溶解した。この溶液の pH 4.5、 P/WO_3 重量比は 0.042 であつた。

実施例 1 と同様の方法で H^+ 型フォージヤサイト Y 型ゼオライト-アルミナ系触媒担体を製造し上記含浸担持液 I を含浸担持した。すなわち触媒担体に上記含浸担持液 I を滴下して担持し、 120°C で 3 時間乾燥し、さらに同様に含浸担持液 I を調製し、再び含浸担持し乾燥する。このように計 5 回の含浸担持をくり返し、最後に 120°C で 24 時間乾燥し、ついで 500°C

この触媒 F-10 の組成は次の通りであつた。

WO_3	11.5	重量部
NiO	3.8	"
P	0.14	"
B	0.49	"
ゼオライト	25.2	"
アルミナ	58.9	"

触媒 F-10 の表面積は $312 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 P/WO_3 重量比は 0.012、 B/WO_3 重量比は 0.043 であつた。

実施例 9

2 種の含浸担持液 K、L を調合した。

含浸担持液 K：蒸留水 200 ml 中にパラモリブデン酸アンモニウム 52.8 g を溶解し、ついでリン酸 5.7 g を溶解した。溶液の pH は 3.4、 P/MoO_3 重量比は 0.039 であつた。

含浸担持液 L：蒸留水 150 ml 中に硝酸ニッケル 54 g を加え溶解した。

これとは別に硫酸アルミニウム 1370 g (アルミナとしての含有量 210 g) を蒸留水 5 l

で 12 時間焼成を行なつた。次にこの触媒基体に実施例 1 と同様にして含浸担持液 B を含浸担持し、乾燥、焼成して触媒を調製した。この触媒 F-9 の組成は次の通りであつた。

WO_3	11.3	重量部
NiO	4.0	"
P	0.48	"
ゼオライト	25.3	"
アルミナ	58.9	"

触媒 F-9 の表面積は $298 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 P/WO_3 重量比は 0.042 であつた。

実施例 8

含浸担持液 J を調製した。

含浸担持液 J：蒸留水 1.5 l にリンタングステン酸 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 111 g を溶解し、ついでホウ酸 4.5 g を溶解した。溶液の pH は 3.3、 P/WO_3 重量比は 0.012、 B/WO_3 重量比は 0.043 であつた。

含浸担持液 A の代りに含浸担持液 J を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で触媒を調製した。

に溶解し、激しく攪拌しながらアンモニア水を徐々に滴下し pH を 7.0 にする。さらに激しく攪拌しながら H^+ 型のフォージヤサイト Y 型ゼオライト 90 g をこれに混合する。十分に混合したのち、含浸担持液 K をこれに加え、さらに十分に混合する。その後、 120°C で乾燥して水分を除去し、直径約 1.6 mm (1/16 インチ)、長さ 3 mm の円筒形状に押し出し成型する。この成型品を 120°C で 24 時間乾燥し、ついで 550°C で 12 時間焼成する。この触媒基体に対し含浸担持液 L を徐々に滴下し、触媒基体全体に含浸させた。全含浸担持液を滴下終了後 1 時間放置し、 120°C で 24 時間乾燥し、ついで 550°C で 12 時間焼成して触媒を調製した。この触媒 F-11 の組成は次の通りであつた。

MoO_3	10.3	重量部
NiO	4.2	"
P	0.4	"
ゼオライト	25.5	"
アルミナ	59.6	"

触媒 F-11 の表面積は $282 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 P/MoO_3 重量比は 0.039 であった。

実施例 10

H^+ 型のモルデナイト型ゼオライト 450 g とアルミナヒドロゲル 10.5 kg (アルミナ含有量 1050 g) を十分に混練混合し水分を除去したのち、直径約 1.6 mm (1/16 インチ)、長さ 3 mm の円筒形状に押出し成型する。この成型品を 120°C で 24 時間乾燥し、つづいて 550°C で 12 時間焼成することによりゼオライト-アルミナ系触媒担体を製造した。この担体の表面積は $242 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

実施例 1 で用いた触媒担体の代りに上記の触媒担体を用いた以外は実施例 1 と同様にして触媒を調製した。この触媒 F-12 の組成は次の通りであった。

MoO_3	1.15 重量部
NiO	3.8 "
P	0.5 "
ゼオライト	25.3 "

で行なつた。

触 媒 量	1.5 ml
原料油液空間速度	0.3 hr^{-1}
反応圧力(水素圧)	$10.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$
反 応 温 度	400°C
水素/油 比	2670 N ℓ /g

本比較例においては反応日数を 15 日にとどめず、150 日以上に長期にわたり、反応を継続した。

反応開始後 15 日目および 150 日目の分解率(分解率は約 343°C (650°F) 以上の留分の約 343°C (650°F) 以下の留分への転化率とした。以下同じ。)は次の通りであった。

15 日目	29.5 %
150 日目	9.0 %

実施例 11

実施例 1 で調製した触媒 F-1 を前処理触媒 A と組み合わせることにより常圧残渣油の水素化分解反応をおこなつた。

用いた前処理触媒 A の性状は以下のとおりで

アルミナ 58.9 重量部

触媒 F-12 の表面積は $225 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 P/MoO_3 重量比は 0.043 であった。

比較例 3

実施例 1 で調製した触媒 F-1 を用いて常圧残渣油の水素化分解反応を行なつた。反応に用いた常圧残渣油の性状は次の通りであった。

比重, $15/4^\circ\text{C}$	0.9492
流動点, $^\circ\text{C}$	10.0
粘度, cSt (50°C)	138.6
残炭, wt%	7.88
硫黄分, %	2.97
窒素分, %	0.12
アスファルテン分, wt%	1.89
Ni 含有量, wt ppm	7
V " "	27

減圧分留性状(常圧換算値)

初留点, $^\circ\text{C}$	182
50 vol % 点, $^\circ\text{C}$	470

反応は流通式反応装置を用いて次の反応条件

ある。

化学組成	NiO	5.0 重量%
	MoO_3	20.5 "
	Al_2O_3	残 量
物理性状	比 表 面 積	$131 \text{ m}^2/\text{g}$
	細 孔 容 積	$0.367 \text{ cc}/\text{g}$
	平均細孔直径	87 Å

比較例 3 で用いたと同じ常圧残渣油を水素とともに前処理触媒 A に通じ、しかるのち全生成物を触媒 F-1 へ通じた。

前処理触媒 A による反応は以下の条件でおこなつた。

触 媒 量	1.5 ml
原料油液空間速度	0.6 hr^{-1}
反応圧力(水素圧)	$10.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$
反 応 温 度	400°C
水素/油 比	2670 N ℓ /g

触媒 F-1 による反応は以下の条件で行なつた。

触 媒 量	1.5 ml
原料油液空間速度	0.6 hr^{-1}

反応圧力(水素圧) 105 kg/cm²

反応温度 400℃

水素/油 比 2670 Nl/g

反応開始後15日目および150日目の合計の
分解率、脱炭率、脱窒素率は以下のとおりであ
った。

	(分解率)	(脱炭率)	(脱窒素率)
15日目	20.0%	85%	60%
150日目	15.0%	80%	50%

なお、この実施例の液空間速度は前処理触媒
と触媒F-1との合計量に対しては0.3 hr⁻¹
である。

実施例12

実施例1で調製した触媒F-1を前処理触媒
Bと組み合わせることにより常圧残渣油の水素
化分解反応をおこなった。

用いた前処理触媒Bの性状は以下のとおりで
あった。

化学組成	CoO	4.0 重量%
	MoO ₃	12.5

比較例4

実施例1で調製した触媒F-1を用いて減圧
留出油の水素化分解反応をおこなった。

反応原料の減圧留出油の性状は以下のとおり
であった。

減圧留出油性状		
比重	15/4℃	0.9223
流動点	℃	+35.0
粘度	50℃ cst	36.53
硫黄分	%	2.45
窒素分	%	0.084
Ni	%	<0.0001
V	%	<0.0001
残留炭素	%	0.41
灰分	%	<0.001

減圧分留性状(常圧換算値)

初留点,℃	351
50vol%点,℃	452
97vol%点,℃	572

反応は比較例3で用いたと同じ流通式反応器を

SiO₂ 0.5 重量%Al₂O₃ 残量物理性状 比表面積 130 m²/g

細孔容積 0.69 cc/g

平均細孔径 171 Å

反応には比較例3で用いたと同じ流通式反応器
を用い反応器の上層部へ前処理触媒Bを5ml、
下層部へ触媒F-1を15ml充てんし、比較例
3で用いたと同じ常圧残渣油を水素とともに下
向流にて反応器へ通じることにより、以下の条
件にて反応をおこなった。

反応温度 400℃

原料油液空間速度 0.3 hr⁻¹(対全触媒量)反応圧力(水素圧) 105 kg/cm²

水素/油 比 2670 Nl/g

反応開始後15日目および150日目の分解率
は以下のとおりであった。

15日目	24.0%
150日目	16.0%

用い以下の反応条件にておこなった。

触媒量 15 ml

反応温度 400℃

原料油液空間速度 1.0 hr⁻¹反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 Nl/g

反応開始後15日目および150日目の分解率
はそれぞれ35.0%、12.0%であった。

実施例13

比較例4で用いたと同じ減圧留出油を水素と
ともに、実施例11で用いたと同じ前処理触媒
Aを充てんした流通式反応器へ通じることによ
り、水素化処理反応をおこなった。反応は以下
の条件にて約15日間にわたっておこなった。

触媒量 500 ml

反応温度 390℃

原料油液空間速度 2.0 hr⁻¹反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 Nl/g

約15日間にわたる反応の集合生成油中の硫黄

分および窒素分および反応によつておこつた分解率は以下のとおりであつた。

前処理反応生成油中の硫黄分、窒素分

硫黄分 % 0.29

窒素分 , 0.019

前処理反応における分解率 5%

次にこの生成油を原料油とし水素とともに実施例1で調製した触媒F-1を充てんした流通式反応器へ通じることにより水素化分解反応をおこなつた。

反応は以下の条件にて行なつた。

触 媒 量 15 ml

反 応 温 度 400℃

原料油液空間速度 2.0 hr⁻¹

反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 N₂/g

反応開始後15日目および150日目の前処理反応および分解反応を含めた合計の(対減圧留出油換算)分解率は以下のとおりであつた。

15日目 33.5%

触媒F-1による水素化分解反応

触 媒 量 10 ml

反 応 温 度 400℃

原料油液空間速度 2.0 hr⁻¹

反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 N₂/g

反応開始後15日目および150日目の合計の分解率は以下のとおりであつた。

15日目 32.5%

150日目 29.5%

比較例5

実施例3で調製した触媒F-5を用いて、比較例4の反応に用いたと同じ減圧留出油の水素化分解反応を以下の条件にておこなつた。

触 媒 量 15 ml

反 応 温 度 400℃

原料油液空間速度 1.0 hr⁻¹

反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 N₂/g

反応開始後15日目および150日目の分解率

150日目 30.5%

実施例14

実施例1で調製した触媒F-1を前処理触媒Aと組み合わせて比較例4の反応に用いたと同じ減圧留出油の水素化分解反応をおこなつた。

10 mlの触媒Aを充てんした比較例3で用いたと同様の流通式反応器と同じく10 mlの触媒F-1を充てんした比較例3で用いたと同じ流通式反応器を直列に連結した。

ついでこの連結した二連の反応器に上記減圧留出油をいずれの反応器に対しても下向流となるよう水素とともに通じて反応をおこなつた。前段工程の全生成物を後段工程へ通した。

反応は以下の条件にておこなつた。

前処理触媒Aによる前処理反応

触 媒 量 10 ml

反 応 温 度 390℃

原料油液空間速度 2.0 hr⁻¹

反応圧力(水素圧) 80 kg/cm²

水素/油 比 2670 N₂/g

は以下のとおりであつた。

15日目 36.0%

150日目 12.0%

実施例15

実施例3で調製した触媒F-5を前処理触媒Cと組み合わせて比較例4の反応に用いたと同じ減圧留出油の水素化分解反応をおこなつた。

前処理触媒Cの性状は以下のとおりである。

化学組成 CoO 3.8重量%

MoO₃ 23.4%

Al₂O₃ 残 分

物理性状 比表面積 210 m²/g

細孔容積 0.380 cc/g

平均細孔径 80 Å

5 mlの触媒Cを充てんした比較例3で用いたと同様の流通式反応器と同じく15 mlの触媒F-5を充てんした比較例3で用いたと同じ流通式反応器を直列に連結した。

ついでこの連結した二連の反応器に上記減圧留出油をいずれの反応器に対しても下向流とな

るよう水素とともに通じて、反応をおこなった。
前段工程の全生成物を後段工程へ通した。
反応は以下の条件にておこなった。

前処理触媒 C による前処理反応

触 媒 量	5 ml
反 応 温 度	390℃
原料油液空間速度	4.0 hr ⁻¹
反応圧力(水素圧)	80 kg/cm ²
水素/油 比	2670 Nl/g

触媒 F-5 による水素化分解反応

触 媒 量	15 ml
反 応 温 度	400℃
原料油液空間速度	1.3 hr ⁻¹
反応圧力(水素圧)	80 kg/cm ²
水素/油 比	2670 Nl/g

反応開始後 15 日目および 150 日目の合計の
分解率、脱硫率、脱窒素率は以下のとおりであ
った。

実施例 18

実施例 14 において、触媒 F-1 の代りに、
実施例 6 で調製した触媒 F-8 を用いて、実施
例 14 と全く同じ反応をおこなった。反応開始
後 15 日目および 150 日目の分解率は以下の
とおりであつた。

15 日目	34.0%
150 日目	26.7%

実施例 19

実施例 14 において、触媒 F-1 の代りに、
実施例 7 で調製した触媒 F-9 を用いて実施
例 14 と全く同じ反応をおこなった。反応開始
後 15 日目および 150 日目の分解率、脱硫率、
脱窒素率は以下のとおりであつた。

(分解率)(脱硫率)(脱窒素率)

15 日目	32.7%	98%	89%
150 日目	25.6%	98%	88%

比較例 6

比較例 4 において、触媒 F-1 の代りに公知
触媒 D を用いて比較例 4 と全く同じ反応をおこ

(分解率)(脱硫率)(脱窒素率)

15 日目	34.5%	99%	85%
150 日目	31.8%	95%	85%

実施例 16

実施例 14 において、触媒 F-1 の代りに、
実施例 4 で調製した触媒 F-6 を用いて実施
例 14 と全く同じ反応をおこなった。反応開始
後 15 日目および 150 日目の分解率は以下の
とおりであつた。

15 日目	31.3%
150 日目	28.8%

実施例 17

実施例 14 において、触媒 F-1 の代りに
実施例 5 で調製した触媒 F-7 を用いて、実施
例 14 と全く同じ反応をおこなった。反応開始
後 15 日目および 150 日目の分解率は以下の
とおりであつた。

15 日目	30.4%
150 日目	26.5%

なつた。公知触媒 D の性状は以下のとおりであ
る。

化学組成	NiO	6.5 重量%
	WO ₃	19.4 "
	SiO ₂	23.6 "
	Al ₂ O ₃	残 分
物理性状	比 表 面 積	259 m ² /g
	細 孔 容 積	0.462 cc/g
	平均細孔径	54 Å

反応開始後 15 日目および 150 日目の分解率
は以下のとおりであつた。

15 日目	30.0%
150 日目	10.0%

比較例 7

実施例 14 において触媒 F-1 の代りに比較
例 6 で用いた公知触媒 D を用いて実施例 14 と
全く同じ条件で反応をおこなった。

反応開始後 15 日目および 150 日目の分解率
は以下のとおりであつた。

15 日目	28.0%
-------	-------

150日目 15.0%

上述の実施例11～19および比較例3～7の分解率の結果をまとめると第1表の通りである。

第 1 表

	使用 触 媒		分 解 率 %	
	前処理触媒	結晶性触媒組成物	15日目	150日目
比較例 3	なし	F-1	29.5	9.0
実施例11	A	F-1	20.0	15.0
実施例12	B	F-1	24.0	16.0
比較例 4	なし	F-1	35.0	12.0
実施例13	A	F-1	33.5	30.5
実施例14	A	F-1	32.5	29.5
比較例 5	なし	F-5	36.0	12.0
実施例15	C	F-5	34.5	31.8
実施例16	A	F-6	31.3	28.8
実施例17	A	F-7	30.4	26.5
実施例18	A	F-8	34.0	26.7
実施例19	A	F-9	32.7	25.6
比較例 6	なし	D	30.0	10.0
比較例 7	A	D	28.0	15.0

以上の実施例11～19および比較例3～7にみられるとおり、常圧残渣油あるいは減圧留出油のいずれの反応においても本発明で用いる結晶性触媒組成物単独で反応をおこなう場合に比べその結晶性触媒組成物を前処理触媒と組み合わせて反応をおこなう場合の方が、反応開始後15日目のような比較的初期においては原料油のその結晶性触媒組成物に対する液空間速度が大きい。やや分解率が小さいものの150日以上 of 長期の反応においては逆に高い分解率が得られている。

このことは前処理触媒と分解触媒の充てん比率の大小によらず、また前処理触媒通過時に発生したアンモニアや硫化水素などのガスの抜き出しをおこなうか否かにかかわらず、同様にいえることがわかる。

このように本発明で用いる結晶性触媒組成物で種々の炭化水素類を水素化分解する場合、前処理触媒と組み合わせて用いるならば、より効果的な活性水準を期待できる。これに対し、触

媒として結晶性触媒でなく通常の水素化分解触媒を用いると比較例6、7に示すように前処理触媒と組合せて用いても水素化分解活性は急激に低下することがわかる。また本発明方法においては水素化分解活性が高いのみならず、脱硫率、脱窒素率も高い水準を示し、しかもその高い活性が長期間持続されることがわかる。

特許出願人

重質油対策技術研究組合

代理人 弁理士 加 藤

孝

